

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-134132

(43)Date of publication of application : 10.05.2002

(51)Int.CI.

H01M 8/02
H01M 4/86
H01M 8/12

(21)Application number : 2000-329629

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 27.10.2000

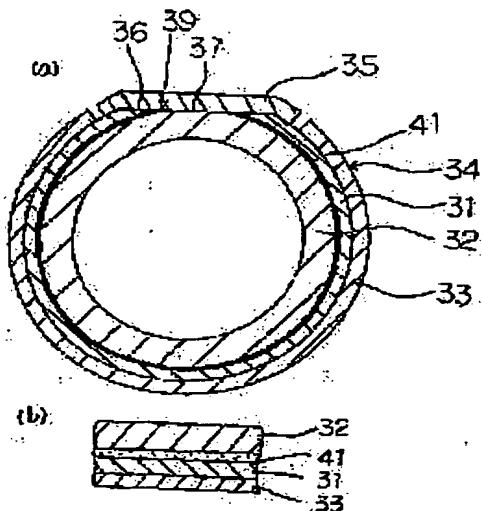
(72)Inventor : NISHIHARA MASAHIKO
SHIGEHISA TAKASHI
YAMASHITA SHOJI

(54) SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cell of a solid electrolyte fuel cell, capable of providing high output density at early stage and keeping high output density over a long time, and to provide the manufacturing method thereof.

SOLUTION: The cell of the solid electrolyte fuel cell is manufactured, in such a way that a solid electrolyte 31 whose main component is ZrO₂ and a fuel electrode 33 are stacked on the surface of an air electrode 32, comprising a perovskite type composite oxide containing La and Mn, and the air electrode 32 and the solid electrolyte 31 are sintered simultaneously. A diffusion preventing layer 41 comprising an oxide of Y, Zr, and Ce is formed between the solid electrolyte 31 and the air electrode 32.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

EXPRESS MAIL LABEL

NO.: EV 480 463 178 US

3

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-134132

(P2002-134132A)

(43) 公開日 平成14年5月10日 (2002.5.10)

(51) Int.Cl.⁷
H 01 M 8/02

識別記号

F I
H 01 M 8/02
4/86
8/12テマコート(参考)
E 5 H 0 1 8
K 5 H 0 2 6
U

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-329629(P2000-329629)

(22) 出願日 平成12年10月27日 (2000.10.27)

(71) 出願人 000006633
京セラ株式会社
京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 西原 雅人
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 重久 高志
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 山下 祥二
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

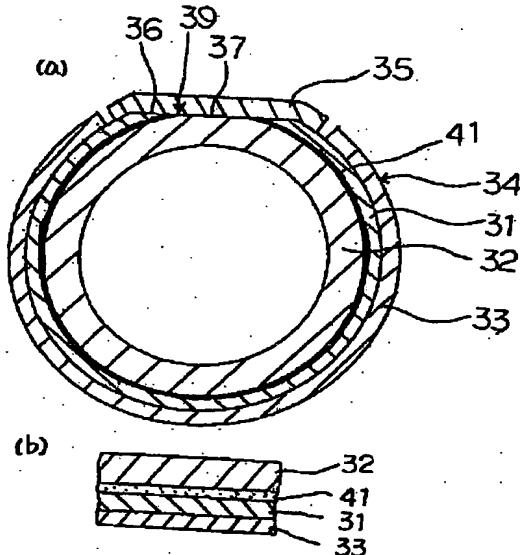
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池セルおよびその製法

(57) 【要約】

【課題】 初期に高い出力密度を得ることができるとともに、長期に亘って高い出力密度を維持できる固体電解質型燃料電池セルおよびその製法を提供する。

【解決手段】 LaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる空気極32の表面に、ZrO₂を主成分とする固体電解質31、燃料極33を積層してなり、空気極32、固体電解質31が同時に焼結された固体電解質型燃料電池セルにおいて、固体電解質31と空気極32との間に、Y、ZrおよびCeの酸化物からなる拡散防止層41を形成してなるものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる空気極の表面に、ZrO₂を主成分とする固体電解質、および燃料極を順次積層してなり、前記空気極、前記固体電解質が同時に焼結された固体電解質型燃料電池セルにおいて、前記固体電解質と前記空気極との間に、Y、ZrおよびCeを含有する酸化物からなる拡散防止層を形成してなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セル。

【請求項2】燃料極中のMn量が0.2重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項3】固体電解質がY₂O₃を含有するZrO₂であることを特徴とする請求項1または2記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項4】拡散防止層が、Y及びZrが固溶したCeO₂、またはY及びCeが固溶したZrO₂、あるいはそれらの混合体であることを特徴とする請求項1乃至3のうちいすれかに記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項5】少なくともLaおよびMnを含有する空気極成形体の表面に、Yが固溶したZrO₂、およびYが固溶したCeO₂を含有するペーストを塗布して塗布膜を形成した後、該塗布膜の表面に、ZrO₂を含有する固体電解質成形体、燃料極成形体を順次積層して積層成形体を形成し、該積層成形体を焼成することを特徴とする固体電解質型燃料電池セルの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、空気極の表面に固体電解質、燃料極を順次積層してなる固体電解質型燃料電池セルおよびその製法に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来より、固体電解質型燃料電池はその作動温度が900～1050°Cと高温であるため発電効率が高く、第3世代の発電システムとして期待されている。

【0003】一般に固体電解質型燃料電池セルには、円筒型と平板型が知られている。平板型燃料電池セルは、発電の単位体積当たり出力密度は高いという特徴を有するが、実用化に関してはガスシール不完全性やセル内の温度分布の不均一性などの問題がある。それに対して、円筒型燃料電池セルでは、出力密度は低いものの、セルの機械的強度が高く、またセル内の温度の均一性が保てるという特徴がある。両形状の固体電解質型燃料電池セルとも、それぞれの特徴を生かして積極的に研究開発が進められている。

【0004】円筒型燃料電池の単セルは、図2に示すように開気孔率30～40%程度のLaMnO₃系材料からなる多孔性の空気極支持管2を形成し、その表面にY₂O₃安定化ZrO₂からなる固体電解質3を被覆し、さ

らにこの表面に多孔性のNi-Jルコニアの燃料極4を設けて構成されている。

【0005】燃料電池のモジュールにおいては、各単セルはLaCrO₃系の集電体（インターフェクタ）5を介して接続される。発電は、空気極支持管2内部に空気（酸素）6を、外部に燃料（水素）7を流し、1000～1050°Cの温度で行われる。

【0006】上記のような燃料電池セルを製造する方法としては、例えばCaO安定化ZrO₂からなる絶縁粉末を押出成形法などにより円筒状に成形後、これを焼成して円筒状支持体を作製し、この支持体の外周面に空気極、固体電解質、燃料極、集電体のスラリーを塗布してこれを順次焼成して積層するか、あるいは円筒状支持体の表面に電気化学的蒸着法（EVD法）やプラズマ溶射法などにより空気極、固体電解質、燃料極、集電体を順次形成することも行われている。

【0007】近年ではセルの製造工程を簡略化し且つ製造コストを低減するために、各構成材料のうち少なくとも2つを同時焼成する、いわゆる共焼結法が提案されている。この共焼結法は、例えば、円筒状の空気極成形体に固体電解質成形体及び集電体成形体をロール状に巻き付けて同時焼成を行い、その後固体電解質層表面に燃料極層を形成する方法である。またプロセス簡略化のために、固体電解質成形体の表面にさらに燃料極成形体を積層して、同時焼成する共焼結法も提案されている。

【0008】この共焼結法は非常に簡単なプロセスで製造工程数も少なく、セルの製造時の歩留まり向上、コスト低減に有利である。このような共焼結法による燃料電池セルでは、Y₂O₃安定化または部分安定化ZrO₂からなる固体電解質を用い、この固体電解質に熱膨張係数を合致させる等のため、空気極材料として、LaMnO₃からなるペロブスカイト型複合酸化物のLaの一部をYおよびCaで置換したものが用いられている（特開平10-162847号公報等参照）。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した共焼結法を用いて円筒型燃料電池セルを作製すると、共焼結の際に、空気極の構成成分であるMn元素が、固体電解質を介して、燃料極内部に向かって固相内拡散する。その結果、燃料極中のMn量が増加し、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値が高くなり、その結果、初期における出力密度が低いという問題があった。

【0010】本発明は、初期において高い出力密度を得ることができるとともに、長期に亘って高い出力密度を維持できる固体電解質型燃料電池セルおよびその製法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解質型燃料電池セルは、少なくともLaおよびMnを含有するペ

ロブスカイト型複合酸化物からなる空気極の表面に、 ZrO_3 を主成分とする固体電解質、および燃料極を順次積層してなり、前記空気極、前記固体電解質が同時に焼結された固体電解質型燃料電池セルにおいて、前記固体電解質と前記空気極との間に、 Y 、 Zr および Ce を含有する酸化物からなる拡散防止層を形成してなるものである。

【0012】このような固体電解質型燃料電池セルでは、固体電解質と空気極との間に、 Y 、 Zr および Ce を含有する酸化物からなる拡散防止層を形成したため、空気極から固体電解質を介して、燃料極に拡散しようとする Mn を、拡散防止層により遮断または抑制でき、燃料極中における Mn 含有量を減少でき、これにより、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値を低くでき、出力密度を高くできるとともに、高い出力密度を長期間に亘って維持できる。

【0013】これは、燃料極中に存在する Mn 量が多い場合には、燃料極の焼結性を過剰に促進し、燃料極中の金属粒子の粒成長が過剰となり、金属粒子と固体電解質との接触面積が低下し、燃料極サイトの分極値が大きくなるからであり、さらに金属粒子間に Mn が析出するため導電性が低下し、セル構成成分の実抵抗値が高くなるからである。

【0014】一方、上記拡散防止層を、例えば Zr 、 Y および Sr が固溶した CeO_2 、又は Ce 、 Y および Sr が固溶した ZrO_2 、あるいはそれらの混合体で形成しても Mn の拡散を抑制できるが、拡散防止層と固体電解質層との間で界面剥離が発生しやすく、その結果セルの製造歩留りが低下する傾向がある。特に、この傾向は、長さ50cm以上の円筒型燃料電池セル（ロングセルということもある）を作製する場合に生じ易い。

【0015】これは、 Sr が固溶した CeO_2 （SDCということもある。）を出発原料用いて拡散防止層を形成すると、拡散防止層の高温域における熱膨張係数が、他のセル構成部材である固体電解質や空気極よりも高くなるためであった。

【0016】そこで、本発明では、 Sr を用いることなく、 Y を固溶した CeO_2 （YDCということもある）を出発原料として用い、 Zr 、 Y が固溶した CeO_2 、または Ce 、 Y が固溶した ZrO_2 、あるいはそれらの混合体から成る拡散防止層を形成したため、拡散防止層の熱膨張係数をセル構成部材により近づけることができ、拡散防止層と、固体電解質や空気極との界面剥離を抑制でき、セルの製造歩留りを向上できる。

【0017】さらに、YDCを用いることで、 Y を CeO_2 または ZrO_2 中に全て固溶させることができ、拡散防止層内に熱膨張係数の低い Y_2O_3 相の析出を防止することもでき、その結果局部的な未接合部が無くなり剥離を阻止できる。

【0018】また、本発明の固体電解質型燃料電池セル

では、燃料極中の Mn 量が0.2重量%以下であることが望ましい。このようにすることにより、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値をさらに低くできる。

【0019】さらに、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、固体電解質が Y_2O_3 を含有する ZrO_2 であることが望ましい。また、拡散防止層は、 Y 及び Zr が固溶した CeO_2 、あるいは Y 及び Ce が固溶した ZrO_2 、あるいはそれらの混合体であることが望ましく、特に、 CeO_2 中に、 Zr 、 Y を固溶してなることが望ましい。

【0020】また、本発明の固体電解質型燃料電池セルの製法は、少なくとも La および Mn を含有する空気極成形体の表面に、 Y が固溶した ZrO_2 、および Y が固溶した CeO_2 を含有するペーストを塗布して塗布膜を形成した後、該塗布膜の表面に、 ZrO_2 を含有する固体電解質成形体、燃料極成形体を順次積層して積層成形体を形成し、該積層成形体を焼成する方法である。

【0021】例えば、 La 、 Ca 、 Y および Mn を含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる円筒状の空気極材料を用いてセルを同時焼成すると、共焼結時に空気極を構成するそれぞれの成分元素の中でも Mn 元素の拡散（蒸発及び固相内での拡散）がとりわけ速い。即ち、焼成中に、空気極成形体中の Mn が、空気極成形体から固体電解質成形体を介して、燃料極成形体に拡散しようとする。

【0022】そこで、本発明では、空気極成形体（仮焼体も含む概念）の表面に、 Y が固溶した ZrO_2 、および Y が固溶した CeO_2 を含有するペーストを塗布した後、固体電解質成形体（仮焼体も含む概念）、燃料極成形体を順次積層し、焼成することにより、固体電解質と空気極との間に、 Y 及び Zr が固溶した CeO_2 、あるいは Y 及び Ce が固溶した ZrO_2 、あるいはそれらの混合体からなる拡散防止層が形成される。この拡散防止層により、空気極成形体から固体電解質成形体を介して、燃料極成形体に拡散しようとする Mn を遮断または抑制でき、固体電解質、燃料極中における Mn の拡散量を減少できる。ペーストとしては、 Y は ZrO_2 や CeO_2 に固溶することなく、 Y_2O_3 として添加しても良い。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の固体電解質型燃料電池セルは、図1に示すように円筒状の固体電解質31の内面に空気極32、外面に燃料極33を形成してセル本体34が形成されており、空気極32には集電体（インタークネクタ）35が電気的に接続されている。

【0024】即ち、固体電解質31の一部に切欠部36が形成され、固体電解質31の内面に形成されている空気極32の一部が露出しており、この露出面37及び切欠部36近傍の固体電解質31の表面が集電体35によ

り被覆され、集電体35が、固体電解質31の両端部表面及び固体電解質31の切欠部36から露出した空気極32の表面に接合されている。

【0025】空気極32と電気的に接続する集電体35は、セル本体34の外面に形成され、ほぼ段差のない連続同一面39を覆うように形成されており、燃料極33とは電気的に接続されていない。

【0026】この集電体35は、セル同士間を接続する際に他のセルの燃料極にNiフェルトを介して電気的に接続され、これにより燃料電池モジュールが構成される。連続同一面39は、固体電解質31の両端部と空気極32の一部とが連続したほぼ同一面となるまで、固体電解質31の両端部間に研磨することにより形成される。

【0027】固体電解質31は、例えば3～15モル%のY₂O₃含有した部分安定化あるいは安定化ZrO₂が用いられる。また、空気極32としては、例えば、LaをCa又はSrで10～30原子%、Yで5～20原子%置換したLaMnO₃が用いられ、集電体35としては、例えば、CrをMgで10～30原子%置換したLaCrO₃が用いられる。

【0028】燃料極33としては、50～80重量%Niを含むZrO₂(Y₂O₃含有)サーメットが用いられる。固体電解質31、集電体35、燃料極33としては、上記例に限定されるものではなく、公知材料を用いても良い。空気極32としては、少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなるものであれば良い。

【0029】そして、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、固体電解質31と空気極32との間に、Y、ZrおよびCeを含有する酸化物からなるMn拡散防止層41が形成されている。このMn拡散防止層41は、Y及びZrが固溶したCeO₂、あるいはY及びCeが固溶したZrO₂、あるいはそれらの混合体であることが望ましく、特に、CeO₂中に、Zr、Yを固溶してなることが望ましい。

【0030】拡散防止層41は、組成式が、 $1-z\{(CeO_2)\}_{1-x}(Y_2O_3)_x\} \cdot z\{(ZrO_2)\}_{1-y}(Y_2O_3)_y\}$ で表されるもので、 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.08$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.3$ を満足することが望ましい。

【0031】xが20モル%よりも少ない場合には、拡散防止層の熱膨張係数値が他のセル構成部材より高くなる傾向があり、40モル%よりも多い場合は、Y₂O₃がCeO₂やZrO₂に固溶しきれず、Y₂O₃として析出する傾向があるからである。

【0032】また、yを5～8モル%とすることにより、拡散防止層の熱膨張係数値を他のセル構成部材に近づけることができる。さらに、zが3重量%よりも少ない場合には、上記同様セル構成部材との熱膨張のミスマ

ッチを招く傾向があり、30重量%よりも多い場合は、Mnを拡散しやすいZrO₂が増加することになり、Mn拡散を抑制する効果が小さくなるからである。

【0033】拡散防止層41中には、更に空気極成分としてのCa、Yが拡散により含まれる場合があり、その厚みは部材間の熱膨張係数の整合という点から2～15μmが望ましい。

【0034】また、燃料極33中のMn量は0.2重量%以下とされている。このように燃料極33中のMn量を0.2重量%以下とすることにより、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値をさらに低くできる。

【0035】本発明は、発電に寄与する有効長さ(空気極、固体電解質、燃料極が重畳している部分の長さ)が40cm以上の固体電解質型燃料電池セルに好適に用いられる。

【0036】以上のように構成された固体電解質型燃料電池セルの製法は、まず、円筒状の空気極成形体を形成する。この円筒状の空気極成形体は、例えば所定の調合組成に従いLa₂O₃、Y₂O₃、CaCO₃およびMn₂O₃の素原料を秤量、混合する。

【0037】この後、例えば、1500℃程度の温度で2～10時間仮焼し、その後4～8μmの粒度に粉碎調製する。調製した粉体に、バインダーを混合、混練し押出成形法により円筒状の空気極成形体を作製し、さらに脱バインダー処理し、1200～1250℃で仮焼を行うことで円筒状の空気極仮焼体を作製する。尚、Mnの拡散は1400℃以上で顕著であるため、上記空気極成形体の仮焼温度ではMnは殆ど拡散しない。

【0038】また、例えば、Y₂O₃、CaOの少なくとも一種が固溶したZrO₂粉末と、組成式が(CeO₂)_{1-x}(Y₂O₃)_xで表わされるYが固溶したCeO₂粉末とを混合仮焼し、その後粒度調製した混合粉末に溶媒としてトルエンを添加し、ペーストを作製し、このペーストを円筒状の空気極仮焼体の表面に塗布して拡散防止層41の塗布膜を形成した。ペースト中にはY₂O₃が存在していても良いが、焼結後にはCeO₂中に全て固溶することが望ましい。

【0039】シート状の第1固体電解質成形体として、所定粉末にトルエン、バインダー、市販の分散剤を加えてスラリー化したものをドクターブレード等の方法により、例えば、100～120μmの厚さに成形したもの用い、円筒状の空気極仮焼体の表面に形成された拡散防止層41の塗布膜の表面に、第1固体電解質成形体を貼り付けて仮焼し、空気極仮焼体の表面に第1固体電解質仮焼体を形成する。尚、第1固体電解質成形体を仮焼したが、仮焼しなくても良い。

【0040】次に、シート状の燃料極成形体を作製する。まず、例えば、所定比率に調製したNi/YSZ混合粉体にトルエン、バインダーを加えてスラリー化した

ものを準備する。前記第1固体電解質成形体の作製と同様、成形、乾燥し、例えば、 $15\text{ }\mu\text{m}$ の厚さのシート状の第2固体電解質成形体を形成する。

【0041】この第2固体電解質成形体上に燃料極層成形体を印刷、乾燥した後、第1固体電解質仮焼体上に、燃料極層成形体が形成された第2固体電解質成形体を、第1固体電解質仮焼体に第2固体電解質成形体が当接するように巻き付け、積層する。

【0042】次に、固体電解質成形体の調製同様、 $100\sim120\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに成形した集電体成形体を所定箇所に貼り付ける。

【0043】この後、円筒状空気極仮焼体、拡散防止層41の塗布膜、第1固体電解質仮焼体、第2固体電解質成形体、燃料極成形体および集電体成形体の積層体は、例えば、大気中 $1400\sim1550^{\circ}\text{C}$ の温度で、4層同時に共焼成される。

【0044】Mnの拡散は、焼成温度、保持時間にも影響するため、焼成温度をできるだけ低下させ、焼成時間をできるだけ短くすることにより、さらにMn量を減少できる。

【0045】このような製法では、Yが固溶した ZrO_3 、およびYが固溶した CeO_2 を含有するペーストを、円筒状の空気極仮焼体の表面に塗布して拡散防止層41の塗布膜を形成し、固体電解質成形体、燃料極成形体を順次積層した後、同時焼成することにより、固体電解質と空気極との間に、Y、ZrおよびCeを含有する拡散防止層41が形成され、この拡散防止層41により、空気極から固体電解質へのMnの拡散を抑制でき、燃料極中におけるMnの拡散量を減少できる。

【0046】また、本発明の拡散防止層41は、固体電解質層と同組成のYを固溶した ZrO_3 と、熱膨張係数値がセル構成部材に近いYDCをあらかじめ用いているため、製造中におけるセルの破損や発電中における昇温冷却によって生じる破損を防止できる。

【0047】また、円筒状の固体電解質型燃料電池セルにおいても、固体電解質の片面に空気極、他面に燃料極が形成されていればよく、その構造は図1に限定されるものではない。

【0048】さらに、上記例では、空気極仮焼体、第1固体電解質仮焼体を形成した例について説明したが、これらが、空気極成形体、第1固体電解質成形体であっても良い。

【0049】

【実施例】円筒状の固体電解質型燃料電池セルを共焼結法により作製するため、まず円筒状の空気極仮焼体を以下の手順で作製した。市販の純度99.9%以上の La_2O_3 、 Y_2O_3 、 CaCO_3 、 Mn_2O_3 を出発原料として、 1500°C で仮焼し、 $(\text{La}_{0.55}\text{Y}_{0.14}\text{Ca}_{0.3})_{0.9}\text{MnO}_3$ を作製し、その後、 $5\text{ }\mu\text{m}$ の粒度に粉碎調整し、これを用いて、押出成形後、 1250°C の条件下

脱バイ、仮焼し、空気極仮焼体を作製した。

【0050】次に、 Y_2O_3 を8モル%の割合で含有する平均粒径が $1\sim2\text{ }\mu\text{m}$ の ZrO_3 粉末を用いてスラリーを調製し、ドクターブレード法により厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ と厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の第1及び2固体電解質成形体としてのシートを作製した。

【0051】次に、燃料極成形体の作製について説明する。平均粒径が $0.4\text{ }\mu\text{m}$ の Ni 粉末に対し、平均粒径が $0.6\text{ }\mu\text{m}$ の Y_2O_3 を8モル%の割合で含有する ZrO_3 粉末を準備し、 Ni/YSZ 比率(重量分率)が $65/35$ になるように調合し、粉碎混合処理を行い、スラリー化した。

【0052】その後、調製したスラリーを第2固体電解質成形体上に、 $30\text{ }\mu\text{m}$ の厚さになるように全面に印刷した。

【0053】次に、市販の純度99.9%以上の La_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MgO を出発原料として、これを $\text{La}(\text{Mg}_{0.3}\text{Cr}_{0.7})_{0.9}\text{O}_3$ の組成になるように秤量混合した後 1500°C で3時間仮焼粉碎し、この固溶体粉末を用いてスラリーを調製し、ドクターブレード法により厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ の集電体成形体を作製した。

【0054】また、 Y_2O_3 を含有する ZrO_3 粉末(YSZ)と、組成式 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ と表わしたとき、 x が表1に示す値の粉末とを、表1に示す割合に混合し、この混合粉末に溶媒としてトルエンを添加し、拡散防止層のペーストを作製した。尚、表1の $\text{N}_0.9$ は Y_2O_3 を5モル%含有する ZrO_3 粉末を用い、他の試料については Y_2O_3 を8モル%含有する ZrO_3 粉末を用いた。

【0055】まず、前記空気極仮焼体に、拡散防止層のペーストを塗布し、この塗布膜に、前記第1固体電解質成形体を、その両端部が開口するようにロール状に巻き付け 1150°C で5時間の条件で仮焼した。仮焼後、第1固体電解質仮焼体の両端部間を空気極仮焼体を露出させるように平坦に研磨し、連続した同一面を形成するように加工した。

【0056】次に、第1固体電解質仮焼体表面に、燃料極成形体が形成された第2固体電解質成形体を、第1固体電解質仮焼体と第2固体電解質成形体が当接するように積層し、乾燥した後、上記連続同一面に集電体成形体を貼り付け、この後、大気中 1550°C で3時間の条件で焼成を行い、共焼結体を作製した。

【0057】比較試料として、 Y_2O_3 を8モル%含有する ZrO_3 粉末を20重量%、 $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.2}$ 組成のSDC粉末を80重量%混合して作製したペーストを空気極仮焼体に塗布し、上記と同様にして共焼結体を作製した。

【0058】次に、上記共焼結体を用いて、燃料極内部のMn拡散量を評価する試料を作製した。まず、長さ10mm程度に切り出した試料の断面の燃料極内部において

て、X線マイクロアナライザ(EPMA)を用い全構成成分の定量を行った。次に、Mn成分の燃料極全成分に対する含有濃度を算出した。その結果を、表1に燃料極中のMn量として示す。

【0059】次に、発電用の長さ50cm(有効電極長さ40cm)の円筒型セルを作製するため、前記共焼結体片端部に封止部材の接合を行った。封止部材の接合は、以下のような手順で行った。

【0060】Y₂O₃を8モル%の割合で含有する平均粒子径が1μmのZrO₃粉末に水を溶媒として加えてスラリーを調製し、このスラリーに前記共焼結体の片端部を浸漬し、厚さ100μmになるよう片端部外周面に塗布し乾燥した。封止部材としてのキャップ形状を有する成形体は、前記スラリー組成と同組成の粉末を用いて静水圧成形(ラバーブレス)を行い切削加工した。その後、前記スラリーを被覆した前記共焼結体片端部を封止部材用成形体に挿入し、大気中1300°Cの温度で1時間焼成を行った。

*

*【0061】各々の拡散防止層を有するセルをそれぞれ50本作製し、上記片端封止接合を試みた後で、界面剥離を生じたセルの本数を調査し、剥離率として表1に示した。界面剥離は目視にて観察した。

【0062】発電は、ロングセルより有効電極長さが2.5cmになるように切出し加工した試料を用い、1000°Cでセルの内側に空気を、外側に水素を流し、出力値が安定した際の初期値と1000時間保持後の値でそれぞれの性能を測定評価した。上記Mn量、剥離率の結果と併せて、これらの測定結果を表1に示す。

【0063】尚、本発明の試料について、空気極を塩酸で溶解して拡散防止層のX線回折測定を行ったところ、Y、Zr、Ceを含有する拡散防止層が形成されており、Y、Zrが固溶したCeO₂が主体であった。図3に、試料No.4のX線回折測定結果を示す。

【0064】

【表1】

| 試料 No. | ZrO ₃ | | CeO ₂ | | 燃料極中のMn量 wt% | 剥離率 % | 出力密度 (W/cm ²) | |
|-----------|-------------------------------|------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|----------|------------------------------|---------|
| | 固溶種 wt% | 含有量 wt% | 固溶種 wt% | X 含有量 wt% | | | 初期値 | 1000hr後 |
| *1 | Y ₂ O ₃ | 20 | Sm ₂ O ₃ | 0.2 | 80 | 0.072 | 67 | 0.407 |
| 2 | Y ₂ O ₃ | 10 | Y ₂ O ₃ | 0.2 | 90 | 0.006以下 | 0 | 0.411 |
| 3 | Y ₂ O ₃ | 20 | Y ₂ O ₃ | 0.2 | 80 | 0.006以下 | 0 | 0.421 |
| 4 | Y ₂ O ₃ | 10 | Y ₂ O ₃ | 0.3 | 90 | 0.006以下 | 0 | 0.404 |
| 5 | Y ₂ O ₃ | 20 | Y ₂ O ₃ | 0.3 | 80 | 0.006以下 | 0 | 0.412 |
| 6 | Y ₂ O ₃ | 30 | Y ₂ O ₃ | 0.3 | 70 | 0.006以下 | 0 | 0.407 |
| 7 | Y ₂ O ₃ | 10 | Y ₂ O ₃ | 0.35 | 90 | 0.006以下 | 0 | 0.401 |
| 8 | Y ₂ O ₃ | 20 | Y ₂ O ₃ | 0.35 | 80 | 0.006以下 | 0 | 0.414 |
| 9 | Y ₂ O ₃ | 10 | Y ₂ O ₃ | 0.4 | 90 | 0.006以下 | 0 | 0.402 |
| *10 | Y ₂ O ₃ | 100 | — | — | — | 0.427 | 0 | 0.323 |

*印は、本発明の範囲外の試料を示す。

【0065】この表1より、本発明の固体電解質型燃料電池セルの試料では、ロングセルとしての界面剥離に伴う歩留り低下が全く無く、また燃料極中のMn量がいずれも0.2重量%以下となっているため、初期から0.4W/cm²を上回り、1000時間経過後も出力密度がほぼ安定していることが判る。

【0066】一方、比較試料のNo.1ではセル作製本数に対して剥離不良による歩留りが低いことから、界面剥離に伴う分極値の増大が経時的に進行しており、性能の劣化につながっていることがわかる。また、試料No.10では燃料極中のMn量が多く、初期における出力密度が低いことが判る。

【0067】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、固体電解質と空気極との間に、Y、ZrおよびCeを含有する酸化物からなる拡散防止層を形成したため、空気極から固体電解質を介して、燃料極に拡散しようとするMnを、拡散防止層により遮断または抑制でき、燃料極中におけるMn含有量を減少でき、これにより、燃料極サイトの分極値およびセル構成

30 成分の実抵抗値を低くでき、出力密度を高くできるとともに、高い出力密度を長期間に亘って維持できる。

【0068】また、拡散防止層の熱膨張係数をセル構成部材により近づけることができ、拡散防止層と、固体電解質や空気極との界面剥離を抑制でき、セルの製造歩留りを向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の円筒状の固体電解質型燃料電池セルを示す断面図であり、(b)は(a)の一部を拡大して示す断面図である。

40 【図2】従来の円筒状の固体電解質型燃料電池セルを示す斜視図である。

【図3】試料No.4のX線回折測定結果を示す図である。

【符号の説明】

31···固体電解質

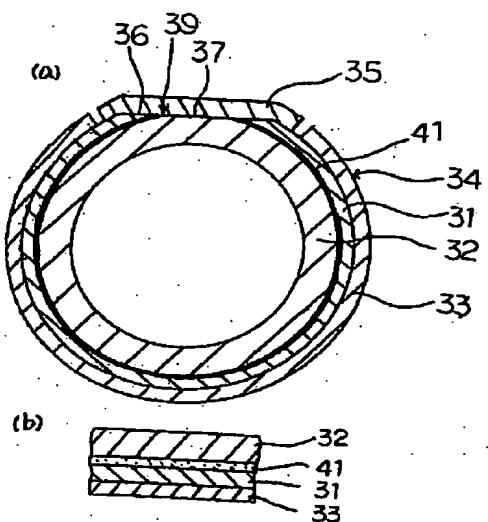
32···空気極

33···燃料極

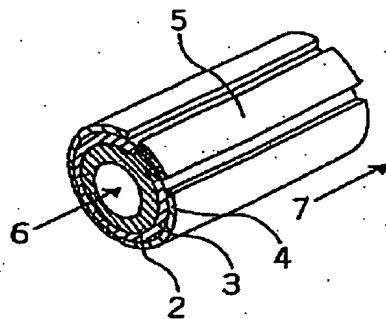
35···集電体

41···拡散防止層

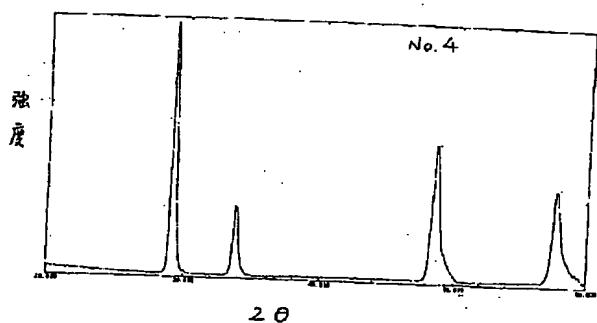
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB01 EE12
EE13 HH05
5H026 AA06 BB01 BB04 BB08 EE12
EE13 HH05